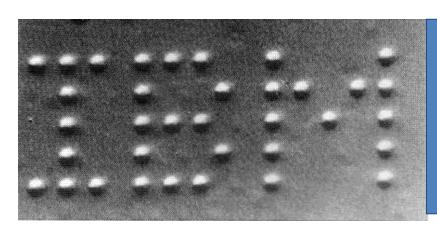


# 分子运动论

# 物质是由原子构成的

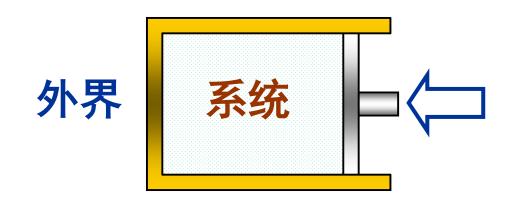


利用STM把一个个原子排列成 IBM 字母的照片.



热力学系统: 大量分子组成的宏观物体

(气体、液体、固体)



## 边界:

导热、绝热;可动、固定;渗透、不可渗透





# 系统分类

孤立系统 闭系统 开放系统

单元单相系统多元多相系统

经典系统 量子系统





# 研究对象

热现象: 与温度有关的物理性质的变化.

热运动:构成宏观物体的大量微观粒子

的永不休止的无规则运动.

# 研究对象特征

单个分子: 无序、具有偶然性、遵循力学规律.

整体(大量分子): 服从统计规律.



微观量: 描述个别分子运动状态的物理量(不可直接测量),如分子的m, $\bar{v}$  等.

宏观量:表示大量分子集体特征的物理量(可直接测量),如p,V,T等.

微观量

统计平均

宏观量





# 研究方法

- 1 热力学 —— 宏观描述
- 2 气体动理论 —— 微观描述

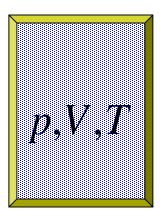




# 一 气体的物态参量(宏观量)

1 压强p: 力学描述

单位:  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ 



标准大气压:  $45^{\circ}$ 纬度海平面处,  $0^{\circ}$ C 时的大气压.  $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^{5} \text{ Pa}$ 

第十二章 气体动理论

2 体积 V: 几何描述

单位:  $1 \text{ m}^3 = 10^3 1$ 



3 温度T: 热学描述

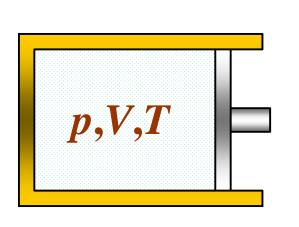
单位:K(开尔文).

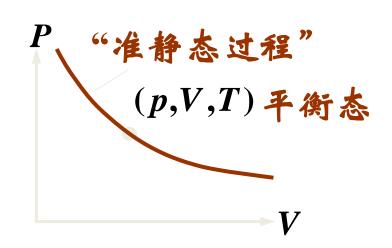
$$T = 273 + t$$

# 二 平衡态

一定量的气体,在不受外界的影响下, 经过一定的时间,系统达到一个稳定的宏观 性质不随时间变化的状态称为平衡态.

# 平衡态可以用宏观参量描述





准静态过程:每一时刻系统都无限接近于平衡态的过程。

对 "无限缓慢" 的实际过程的近似描述。

#### 准静态过程/平衡过程:多方过程

$$pV^n = 常量$$

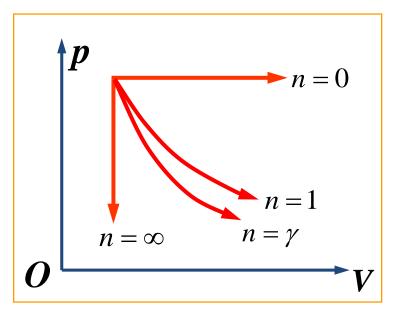
等压过程: 
$$d p = 0$$
  $n = 0$ 

等体过程: 
$$dV = 0$$
  $n \to \infty$ 

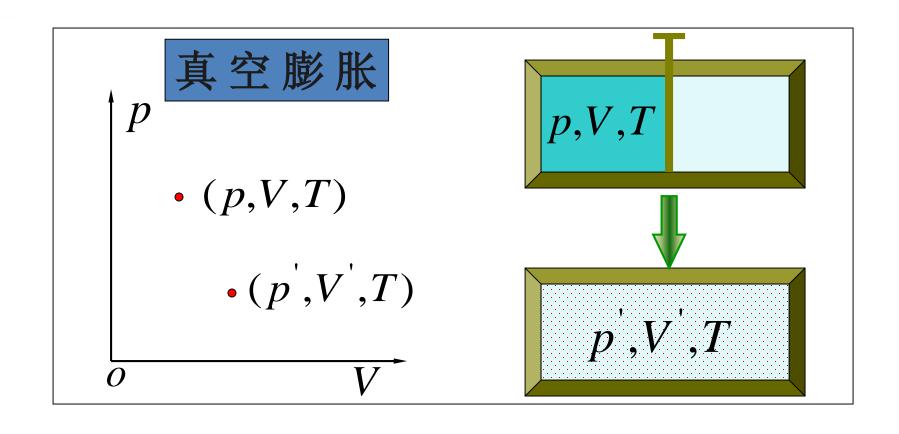
等温过程: 
$$dT = 0$$
  $n = 1$ 

绝热过程: 
$$Q=0$$

$$n = \gamma$$

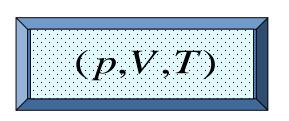


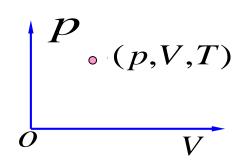
# 非准静态过程: 绝热自由膨胀过程





# 平衡态的特点





- (1)单一性 (p, T 处处相等);
- (2)物态的稳定性——与时间无关;
- (3) 自发过程的终点;
- (4) 热动平衡(有别于力平衡).





# 三 理想气体物态方程

理想气体宏观定义:

遵守三个实验定律的气体.

物态方程: 理想气体平衡态宏观参量间的函数关系.



# 对一定质量的 同种气体

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

理想气体物 态方程一

$$pV = \nu RT = \frac{m'}{M}RT$$

摩尔气体常量 
$$R = 8.31 \,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

m'系统总质量,M摩尔质量,m单个分子质量



$$m' = Nm$$
  $M = N_A m$ 

理想气体物 态方程二

$$p = nkT$$

$$k = R/N_A = 1.38 \times 10^{-23} \,\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

k 称为玻耳兹曼常量.

n = N/V,为气体分子数密度.





# 四 热力学第零定律

如果物体A和B分别与物体C处于 热平衡的状态,那么A和B之间也处于 热平衡.



# 一分子的线度和分子力

分子有单原子分子、双原子分子、多 原子分子和千万个原子构成的高分子.

不同结构的分子其尺度不一样

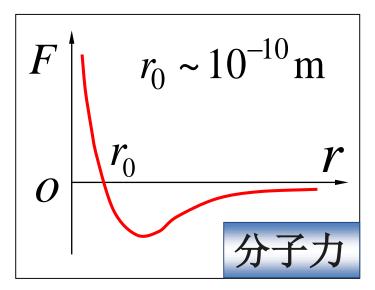
例 标准状态氧分子 直径  $d \approx 4 \times 10^{-10}$  m 分子间距 ≈10 分子线度





# 二分子力

当  $r < r_0$  时,分子力主要表现为斥力;当  $r > r_0$  时,分子力主要表现为引力.  $r \to 10^{-9}$  m 时  $F \to 0$ 





# 三 分子热运动的无序性及统计规律

热运动:大量实验事实表明分子都在作 永不停止的无规运动.

例 常温和常压下的氧分子

$$\overline{v} \cong 450 \,\mathrm{m} \cdot \mathrm{s}^{-1}$$

$$\bar{\lambda} \sim 10^{-7} \,\mathrm{m} \ \bar{z} \sim 10^{10} \,\mathrm{s}^{-1}$$



# 一 理想气体的微观模型

- (1) 分子可视为质点; 线度  $d \approx 10^{-10}$  m 间距  $r \approx 10^{-9}$  m , d << r ;
- (2) 除碰撞瞬间, 分子间无相互作用力;
- (3) 弹性质点(碰撞均为完全弹性碰撞);
- (4) 分子的运动遵从经典力学的规律.

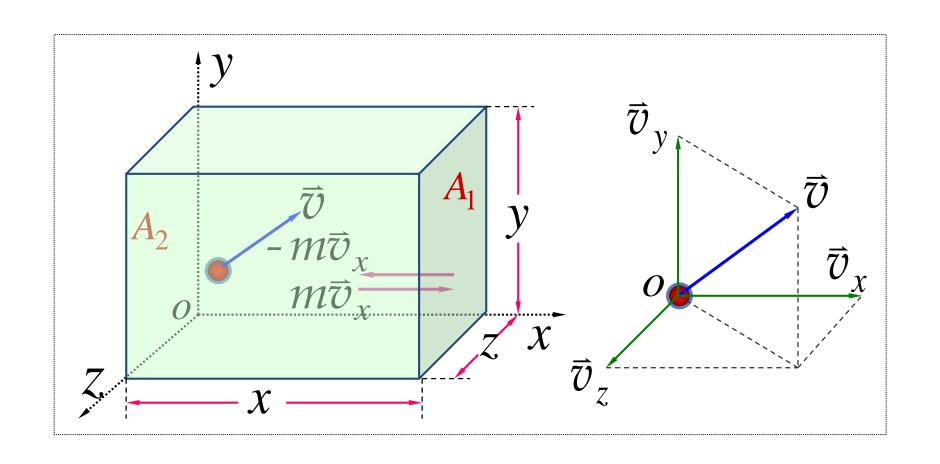


# 二 理想气体压强公式

设 边长分别为 x、y 及 z 的长方体中有 N 个全同的质量为 m 的气体分子,计算  $A_1$  壁面所受压强.



#### 12-3 理想气体的压强公式





单个分子碰撞特性: 偶然性、不连续性.

大量分子碰撞的总效果: 恒定的、持续的力的作用.

#### 热动平衡的统计规律(平衡态)

(1) 分子按位置的分布是均匀的.

$$n = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}V} = \frac{N}{V}$$



(2) 分子各方向运动概率均等.

 $\vec{v}_i = v_{ix}\vec{i} + v_{iy}\vec{j} + v_{iz}\vec{k}$ 分子运动速度

各方向运动概率均等 
$$\overline{v}_x = \overline{v}_y = \overline{v}_z = 0$$

x 方向速度平方的平均值  $v_x^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2$ 

第十二章 气体动理论

各方向运动概率均等 
$$v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = \frac{1}{3}v^2$$



# 单个分子遵循力学规律.

x方向动量变化:

$$\Delta p_{ix} = -2mv_{ix}$$

两次碰撞间隔时间:

$$\Delta t = 2x/v_{ix}$$

单个分子单位时间 施于器壁的冲量, 即对器壁的作用力:

$$f = -\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{mv_{ix}^2}{x}$$



# ◆ 大量分子总效应

单位时间 N 个粒子对器壁总冲量:

$$\sum_{i} \frac{m v_{ix}^{2}}{x} = \frac{m}{x} \sum_{i} v_{ix}^{2} = \frac{Nm}{x} \sum_{i} \frac{v_{ix}^{2}}{N} = \frac{Nm}{x} \overline{v_{x}^{2}}$$

器壁 $A_1$  所受平均冲力:  $\overline{F} = v_x^2 Nm/x$ 



#### 12-3 理想气体的压强公式

# 气体压强

$$p = \frac{\overline{F}}{yz} = \frac{Nm}{xyz} \overline{v_x^2}$$

# 统计规律

$$n = \frac{N}{xyz} \qquad \overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

# 分子平均平动动能

$$\bar{\varepsilon}_{\mathrm{k}} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

#### 气体压强公式

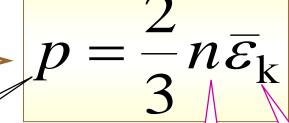
$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}_{k}$$





统计关系式

宏观可测量量



微观量的统计平均值

#### 思考:

为何在推导气体压强公式时不考虑分子间的相互碰撞?



理想气体压强公式  $p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon}_k$ 

理想气体物态方程 p = nkT

分子平均平动动能:

$$\overline{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$$

微观量的统计平均

宏观可测量量



温度 
$$T$$
 的物理意义  $\overline{\varepsilon}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$ 

(1) 温度是分子平均平动动能的量度.

$$\overline{\varepsilon}_{\mathrm{k}} \propto T$$

- (2) 温度是大量分子的集体表现.
- (3) 温度所反映的是分子的无规则运动, 它和物体的整体运动无关,



# 讨论

- 1 一瓶氦气和一瓶氮气密度相同,分子平均平动动能相同,而且都处于平衡状态,则:
  - (A) 温度相同、压强相同.
  - (B) 温度、压强都不同.
- △(C) 温度相同, 氦气压强大于氮气压强.
  - (D) 温度相同, 氦气压强小于氮气压强.

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT = \rho \frac{k}{m}T$$



2 理想气体体积为V,压强为p,温度为T. 一个分子的质量为m,k为玻耳兹曼常量,R为摩尔气体常量,则该理想气体的分子数为:

(C) 
$$pV/(RT)$$
 (D)  $pV/(mT)$ 

$$P = nkT \qquad N = nV = \frac{pV}{kT}$$



例题: 1 mol 标准状况下的空气

例题: 恒温气压随高度的变化